

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 11-109627

(43)Date of publication of application: 23.04.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
H01L 21/027

(21)Application number: 10-150928

(71)Applicant: HITACHI LTD

(22)Date of filing: 01.06.1998

(72)Inventor: HATTORI KOJI
TSUCHIYA HIROKO
SHIRAISHI HIROSHI

(30)Priority

Priority number: 09210360

Priority date: 05.08.1997

Priority country: JP

(54) PATTERN FORMING METHOD AND PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable a device to develop a fine pattern with an aq. alkali developer without swelling by irradiating a coating film consisting of a photosensitive comopsn. contg. a carboxylic acid structure with active chemical rays and changing the carboxylic acid structure in the irradiated part into a α - or β - lactone structure.

SOLUTION: A coating film consisting of a photosensitive comopsn. contg. a carboxylic acid structure is formed on a substrate and irradiated with active chemical rays in a prescribed pattern drape to form a latent image. A reaction is progressed by heating the film and thereafter, the film is developed by using an aq. alkali developer so that a part or the whole of the carboxylic acid structure in the irradiated part is changed into a α - or β -lactone structure being a carboxylic ester structure. The carboxylic acid structure for forming the α - or β -lactone structure is preferably a α - or β -hydroxycarboxylic acid structure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-109627

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月23日

(51) Int. Cl.⁶
G03F 7/038
H01L 21/027

識別記号
505

F I
G03F 7/038 505
H01L 21/30 502 R

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全14頁)

(21) 出願番号 特願平10-150928

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月1日

(31) 優先権主張番号 特願平9-210360

(32) 優先日 平9(1997) 8月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(72) 発明者 服部 孝司
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内
(72) 発明者 土屋 裕子
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内
(72) 発明者 白石 洋
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内
(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

(54) 【発明の名称】 パタン形成方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ArFエキシマレーザの波長1.93nmを含む遠紫外線領域で透明で、かつドライエッチング耐性も高い化学構造を持ちながら、膨潤のない解像性能の優れたネガ型のパタン形成方法を提供する。

【解決手段】 γ -または δ -ヒドロキシカルボン酸構造の一部または全てが、酸触媒反応により γ -または δ -ラクトン構造に変わる反応を用いる。

【効果】 水性アルカリ現像で膨潤のない高解像性のネガ型のパタンが形成される。

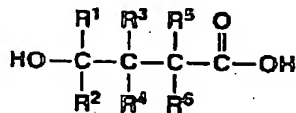
【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上にカルボン酸構造を含む感光性組成物からなる塗膜を形成する工程と、前記塗膜に所定のバタンの活性化学線を照射して、前記活性放射線の照射部分のカルボン酸構造をγ-ラクトン構造またはδ-ラクトン構造に変化させる工程とを有することを特徴とするボタン形成方法。

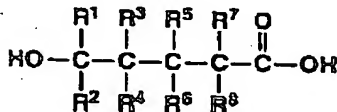
【請求項2】請求項1に記載のボタン形成方法において、上記カルボン酸構造は、γ-ヒドロキシカルボン酸構造またはδ-ヒドロキシカルボン酸構造であることを特徴とするボタン形成方法。

【請求項3】請求項1に記載のボタン形成方法において、上記カルボン酸構造は、下記式(1)または(2)で示される化学構造であることを特徴とするボタン形成方法。

【化1】



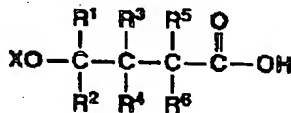
【化2】



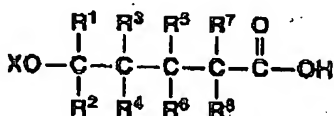
式中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は、水素または炭素数1から10のアルキル基を表し、それらのアルキル基は互いにつながって環状アルキル基を形成していても良い。

【請求項4】請求項1に記載のボタン形成方法において、上記カルボン酸構造は、下記式(3)または(4)で示される化学構造であることを特徴とするボタン形成方法。

【化3】



【化4】



式中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は、水素、炭素数1から10のアルキル基を表し、それらのアルキル基は互いにつながって環状アルキル基を形成していても良い。また式中Xは、1-エトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基などのアセタールを表す。

【請求項5】請求項3に記載のボタン形成方法において、上記感光性組成物が高分子化合物を含み、少なく

も該高分子化合物が上記式(1)または(2)で示されるカルボン酸構造を含むことを特徴とするボタン形成方法。

【請求項6】請求項5に記載のボタン形成方法において、上記高分子化合物が、側鎖に上記式(1)または(2)で示されるカルボン酸構造を有する脂環族構造の繰り返しを含むことを特徴とするボタン形成方法。

【請求項7】請求項4に記載のボタン形成方法において、上記感光性組成物が高分子化合物を含み、少なくとも該高分子化合物が上記式(3)または(4)で示されるカルボン酸構造を含むことを特徴とするボタン形成方法。

【請求項8】請求項4に記載のボタン形成方法において、上記高分子化合物が、側鎖に上記式(3)または(4)で示されるカルボン酸構造を有する脂環族構造の繰り返しを含むことを特徴とするボタン形成方法。

【請求項9】請求項1から8のいずれかに記載のボタン形成方法において、上記カルボン酸構造を含む感光性組成物がさらに脂環族構造を含むことを特徴とするボタン形成方法。

【請求項10】請求項1から9のいずれかに記載のボタン形成方法において、上記活性化学線が波長250nm以下の遠紫外光であることを特徴とするボタン形成方法。

【請求項11】請求項1から9のいずれかに記載のボタン形成方法において、上記活性化学線がArFエキシマレーザ光であることを特徴とするボタン形成方法。

【請求項12】請求項1から11のいずれかに記載のボタン形成方法において、前記活性化学線を照射する工程の後、水性アルカリ現像液を用いて前記塗膜にボタンを現像する工程とを有し、前記水性アルカリ現像液はテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液であることを特徴とするボタン形成方法。

【請求項13】請求項1から12のいずれかに記載のボタン形成方法により、半導体基板上にレジストボタンを形成する工程、前記レジストボタンをもとに、前記半導体基板をエッチング加工する工程、もしくはイオンを打ち込む工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置等の製造プロセスにおける微細加工技術である感光性組成物を用いたマイクロソグラフィプロセス、およびこのマイクロソグラフィプロセスを含む半導体装置等の製造方法に関する。さらに詳しくは、現用の紫外光源である高圧水銀ランプやKrFエキシマレーザ等より短波長の線源であるArFエキシマレーザ光等の波長220nm以下の遠紫外線を用いた光リソグラフィプロセスに好適なネガ型のボタン形成方法及び半導体装置の製造方法に関

する。

【0002】

【従来の技術】半導体等の電子装置中にミクロンあるいはサブミクロン単位の微細パターンをつくり込むフォトリソグラフィ技術は、量産微細加工技術の中核を担ってきた。最近の半導体装置の高集積化、高密度化の要求は、微細加工技術に多くの進歩をもたらした。特に最小加工寸法が露光波長に迫るのに伴い、高圧水銀ランプのg線(436nm)、i線(365nm)からKrFエキシマレーザ(248nm)と、より短波長の光源を用いたフォトリソグラフィ技術が開発されてきた。これら露光波長の変更に応じて、フォトレジストもそれぞれの波長に対応した材料が開発されてきた。従来、これらの波長に適したフォトレジストでは、各々感光剤あるいは感光機構は異なるが、いずれもフェノール構造を有する樹脂あるいは高分子材料の水性アルカリ可溶性を利用した水性アルカリ現像が工業的に利用されてきた。これら樹脂あるいは高分子材料は必然的に芳香環を多く含み、これはレジストパターン形成後のドライエッチング工程でのエッチング耐性を高める化学構造要素でもあった。

【0003】このようなフェノール構造を有する樹脂を用いたネガ型レジストとしては、特開昭62-164045のような架橋型のものと特開平4-165359のような溶解阻害型のものがある。いずれの場合も、膨潤することなくサブミクロンの微細パターンの形成が可能である。

【0004】近年、最小加工寸法が0.25ミクロンより更に小さい領域のフォトリソグラフィとしてArFエキシマレーザ(193nm)を光源に用いたフォトリソグラフィへの期待が大きくなっている。しかし、この波長は芳香環による吸収極大にあたり、フェノール構造を主成分とする従来工業的に利用されてきたフォトレジスト材料では、露光潜像が形成できるのはフォトレジスト膜の極表面に限定され、水性アルカリ現像により微細なレジストパターンを形成するのが困難であった。

【0005】これに対して、この波長領域で透過率が高く、かつドライエッチング耐性も高い種々のレジスト材料が提案されている。ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外線領域で透明で、芳香環に代えてドライエッチング耐性をレジスト材料に付与できる化学構造として、アダマンタン骨格の利用が特開平4-39665、特開平5-265212に、同様にノルボルナン骨格の利用が特開平5-80515、特開平5-257284に開示されている。また、これらの構造に加え、トリシクロデカニル基等、脂環族構造一般が有効であることは特開平7-28237、特開平8-259626に開示されている。

【0006】ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外線領域で透明な化学構造を持った高分子で、水性アルカリ現像性可能にしたレジスト材料に関して

は、特開平4-39665、特開平4-184345、特開平4-226461、特開平5-80515等で開示されているように、アクリル酸あるいはメタクリル酸のカルボン酸構造を利用することが試みられている。これらでは、水性アルカリ現像で現像液に溶解する部分の水性アルカリ可溶性を、アクリル酸あるいはメタクリル酸のカルボン酸構造によっている。また、特開平8-259626には、メタクリル酸エステル側鎖に導入された脂環族構造にカルボン酸基を付与した高分子化合物が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来アルカリ可溶性基として用いられてきたフェノール構造では、 $pK_a = 10.0$ (フェノール) であるのに対して、これらカルボン酸構造では、 $pK_a = 4.8$ (酢酸) と値が低く酸性度が高い。したがって、それらをベース樹脂のアルカリ可溶性基として用いる場合、一般に同じモル分率では、カルボン酸構造を有する樹脂の方が水性アルカリ中での溶解速度が大きく、またフェノール構造を有する樹脂が溶けない低濃度のアルカリ現像液中でも、カルボン酸構造を有する樹脂は溶解する。

【0008】上記のようなカルボン酸を有する樹脂を用いた場合、特開昭62-164045に見られるような架橋剤を用いると、架橋した部分に酸性度が高いカルボン酸が残存するために、そこにアルカリ現像液が浸潤し、膨潤して微細パターンが形成できないという欠点があった。また、特開平4-165359に見られる、露光で発生した酸で溶解阻害作用のある化合物が形成されるものを用いると、カルボン酸を有する樹脂では溶解のコントラストがつかず、ネガ型レジストにならないという欠点があった。

【0009】溶液中でカルボン酸がアルコールとの酸触媒反応によって、カルボン酸エステルに変化することは、一般に知られており、この反応は、カルボン酸エステルを合成する有用な方法の一つである。しかし、この反応は平衡反応であるため、反応をエステル側に進めるためにはアルコールを大過剰に用いて、さらに副生する水を系外へ取り出す必要がある。この反応を感放射線組成物に適用しようとした場合、塗膜のアルカリ可溶性を保ったままでアルコールを大過剰に添加することはできず、また反応で生成する水を系外へ除去することが難しいため、通常、エステル化は数%しか進まない。その結果、その程度のカルボン酸の量の減少だけでは、パターンが形成できるほどの溶解のコントラストがつかないという欠点があった本発明の第1の目的は、水性アルカリ現像液で微細パターンが膨潤することなく現像でき、カルボン酸を有する樹脂のエステル化を用いた解像性能の優れたネガ型のパターン形成方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、そのようなパターン形成方法を用いた半導体装置の製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の第1の目的を達成するために、本発明のボタン形成方法は、所定の基板上に少なくともカルボン酸構造を含む感光性組成物からなる塗膜を形成し、その塗膜に所定のボタン状に活性化化学線を照射することで前記塗膜中に所望のボタンの潜像を形成、膜を加熱して反応を進行させ、その後、水性アルカリ現像液を用いて前記塗膜中に所望のボタンを現像するボタン形成方法において、活性放射線の照射部分のカルボン酸構造の一部または全てがカルボン酸エステル構造であるγ-ラクトン構造またはδ-ラクトン構造に変わることによるようにしたものである。

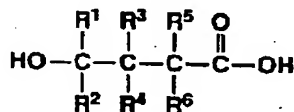
【0011】これらγ-ラクトン及びδ-ラクトン構造の構造は、カルボン酸のエステル化の相手となるアルコールが、分子内のカルボン酸のγ位あるいはδ位存在するものから生成するために、酸触媒反応によるエステル化が通常よりも容易に起こる。また生成したエステルは、通常用いられているテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液では加水分解されず、現像中も安定である。

【0012】上記のようなγ-ラクトン構造またはδ-ラクトン構造を生ずるためのカルボン酸の構造としては、γ-ヒドロキシカルボン酸構造またはδ-ヒドロキシカルボン酸構造が望ましい。そのような構造では、酸触媒反応による分子内エステル化で5員環あるいは6員環が形成できるので、容易にエステル化が起こる。

【0013】本発明のボタン形成方法で用いられる、上記のカルボン酸構造は、下記式(1)または(2)で示される化学構造であることが望ましい。

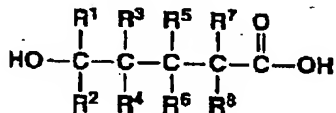
【0014】

【化1】



【0015】

【化2】



【0016】式中R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8は、水素または炭素数1から10のアルキル基を表し、それらのアルキル基は互いにつながって環状アルキル基を形成していても良い。

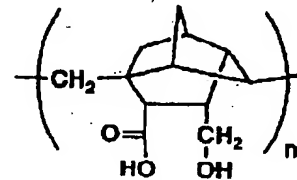
【0017】さらには少なくとも上記式(1)または(2)で示されるカルボン酸構造は、上記感光性組成物を構成する高分子化合物に含まれることが望ましい。

【0018】具体的には下記一般式(5)～(12)から選ばれる繰り返し構造を少なくとも含む樹脂が、上記

のような構造を有しており、しかも遠紫外領域で吸収が小さく、ドライエッチ耐性を有するので望ましい。

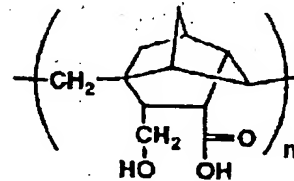
【0019】

【化5】



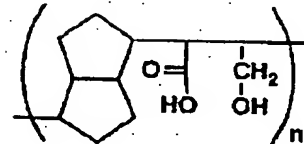
【0020】

【化6】



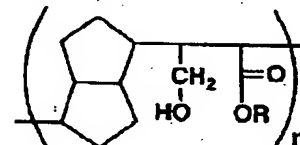
【0021】

【化7】



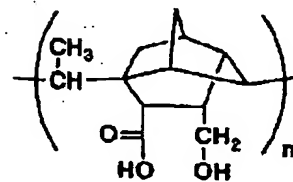
【0022】

【化8】



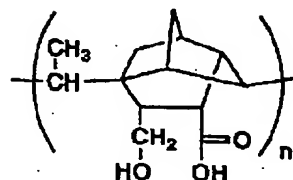
【0023】

【化9】



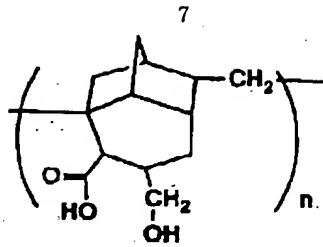
【0024】

【化10】



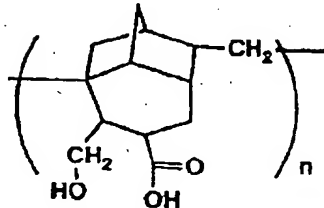
【0025】

【化11】



【0026】

【化12】



【0027】ここでそれぞれ式中nは整数を表す。

【0028】上記式(5)または(6)のような繰返し構造を少なくとも有する樹脂は、5-メチレンビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンのような環状脂肪族炭化水素骨格を含む化合物と無水マレイン酸をラジカル共重合体して、その無水マレイン酸部分を還元してラクトン化し、それを加水分解して変性することにより得られる。

【0029】また上記式(7)または(8)のような繰返し構造を少なくとも有する樹脂は、シクロオクター1、5-ジエンのような環状脂肪族炭化水素骨格を含む化合物と無水マレイン酸をラジカル共重合体して、その無水マレイン酸部分を還元してラクトン化し、それをさらに加水分解して変性することにより得られる。

【0030】また上記式(9)または(10)のような繰返し構造を少なくとも有する樹脂は、5-エチレンビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンのような環状脂肪族炭化水素骨格を含む化合物と無水マレイン酸をラジカル共重合体して、その無水マレイン酸部分を還元してラクトン化し、それをさらに加水分解して変性することにより得られる。

【0031】また上記式(11)または(12)のような繰返し構造を少なくとも有する樹脂は、5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンのような環状脂肪族炭化水素骨格を含む化合物と無水マレイン酸をラジカル共重合体して、その無水マレイン酸部分を還元してラクトン化し、それをさらに加水分解して変性することにより得られる。

【0032】なお、これらの樹脂の重量平均分子量は、1,000~300,000であることが望ましい。

【0033】上記高分子化合物のうち、側鎖に上記式(1)または(2)で示されるカルボン酸構造を有する脂環族構造の繰返しを含むものは、主鎖に直接(1)または(2)で示されるカルボン酸構造を含むものに比べて、酸触媒反応でのラクトン化が起こりやすく、高感度になり易いのでより望ましい。

【0034】具体的には上記式(5)または(6)または(9)または(10)または(11)または(12)で表されるような、側鎖に上記式(1)または(2)で示されるカルボン酸構造を有する脂環族構造の繰返しを含む樹脂の方が、上記式(7)または(8)で表されるような、主鎖に直接(1)または(2)で示されるカルボン酸構造を含む樹脂の方がより高感度でパタン形成ができるので、より望ましい。

【0035】式(1)または(2)で表されるカルボン酸構造が、主鎖に直接含まれる場合は、立体的に式

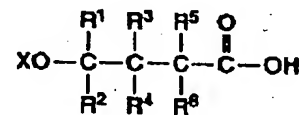
(1)または(2)中のカルボン酸部分と水酸基が遠くなる場合があり、ラクトン化の反応が起こりにくい場合がある。これに対して式(1)または(2)で表されるカルボン酸構造が、側鎖に含まれる場合は、立体的にそのカルボン酸部分と水酸基部分が遠くなりにくいので、ラクトン化が容易に起こりやすく高感度でパタン形成ができる可能性がある。

【0036】上記のような構造を有する樹脂は、活性化化学線の照射により酸を発生する化合物を、上記樹脂に対して0.1~30重量部組み合わせることによりパタン形成材料となる。ここで活性化化学線の照射により酸を発生する化合物としては、トリフェニルスルホニウムトリフレートなどのオニウム塩、トリフルオロメタンスルホンオキシナフチルイミドなどのスルホンオキシイミド、スルホン酸エステル等が挙げられるが、活性化化学線、例えばArFエキシマレーザ等の照射により酸を発生するものであれば良い。

【0037】本発明のパタン形成方法で用いられる上記のカルボン酸構造は、下記式(3)または(4)で示される化学構造であっても良い。

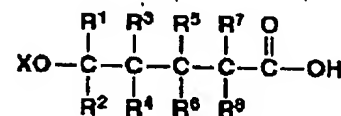
【0038】

【化3】



【0039】

【化4】



【0040】式中R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8は、水素、炭素数1から10のアルキル基を表し、それらのアルキル基は互いにつながって環状アルキル基を形成していても良い。また式中Xは、1-エトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基などのアセタールやケタールを表す。この場合、Xにより、水酸基が保護された形になっているので、熱的に安定である。

【0041】さらには少なくとも上記式(3)または

(4) で示されるカルボン酸構造は、上記感光性組成物を構成する高分子化合物に含まれることが望ましい。

【0042】また上記高分子化合物のうち、側鎖に上記式(3)または(4)で示されるカルボン酸構造を有する脂環族構造の繰り返しを含むものは、主鎖に直接

(3) または(4) で示されるカルボン酸構造を含むものに比べて、酸触媒反応でのラクトン化が起こりやすく、高感度になり易いのでより望ましい。

【0043】式(3)または(4)で表されるカルボン酸構造が、主鎖に直接含まれる場合は、立体的に式

(3) または(4) 中のカルボン酸部分と保護された水酸基が遠くなる場合があり、ラクトン化の反応が起こりにくい場合がある。これに対して式(3)または(4)で表されるカルボン酸構造が、側鎖に含まれた場合は、立体的にそのカルボン酸部分と保護された水酸基部分が遠くなり、ラクトン化が容易に起こりやすく高感度でパターン形成ができる可能性がある。

【0044】本発明のパターン形成方法に用いるカルボン酸構造を含む感光性組成物は、さらにドライエッチング耐性を向上させるための脂環族構造を含んでもよい。脂環族構造としては、アダマンチル、ノルボルナン、トリシクロデカンやアンドロスタンの構造があげられる。これらの構造は、遠紫外領域で透明であり、ドライエッチング耐性を有する。

【0045】本発明に用いる活性化学線は波長250nm以下の遠紫外光、ArFエキシマレーザ光のような真空紫外光が挙げられる。なお電子線、EUV、エックス線等も用いることが出来る。

【0046】本発明で用いる水性アルカリ現像液は、炭素数1から5のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液であることが望ましい。

【0047】上記第2の目的を達成するための本発明の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に上記記載のいずれかのパターン形成方法によりレジストパターンを形成し、それをもとに、基板をエッチング加工する工程か、もしくは基板にイオンを打ち込む工程を含むようにしたものである。

【0048】本発明の半導体の製造方法で用いられるエッチング加工法としては、プラズマエッチング、反応性イオンエッチング、反応性イオンエッチング、反応性イオンビームエッチング等のドライエッチング法や、ウェットエッチング法が挙げられる。

【0049】本発明の半導体装置の製造方法において加工される基板としては、CVD法や熱酸化法で形成された二酸化珪素膜、塗布性ガラス膜などの酸化膜、あるいは窒化珪素膜等の窒化膜が挙げられる。またアルミニウムやその合金、タングステンなどの各種金属膜、多結晶シリコン等が挙げられる。

【0050】本発明では、カルボン酸のエステル化の中でも反応性の高いラクトン化を利用することにより、露

光により発生した酸による触媒反応で、効率的にカルボン酸からカルボン酸エステルへの変換を行うことができる。この反応は分子内のエステル化であるので、分子間の架橋等も起きず、単純にカルボン酸の量が露光部と未露光部で変化する。カルボン酸とアルコールが別々の分子である場合は、現実的に適用できる条件下では、酸触媒反応により膜中で数%のカルボン酸しかエステル化しない。これに対して、本発明のパターン形成方法で用いている γ -あるいは δ -ラクトン化では、露光部では、30%以上のカルボン酸がエステル化する。そのため、溶解速度が大きく変化し、しかも架橋反応は起きていないので、従来技術の問題点であった膨潤が避けられ、微細パターンが形成できる。

【0051】

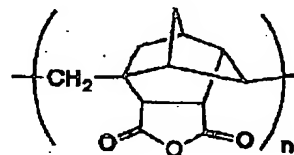
【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。まず実施例に先立ち、本発明で用いた材料の合成例を示す。

【0052】〈合成例1〉 γ -ヒドロキシカルボン酸構造を有するポリマー(1b)の合成

温度計、冷却管、窒素導入管をつけた500ml3つ口フラスコに、5-メチレンビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン21.2g、無水マレイン酸19.6g、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)2.56g、テトラヒドロフラン240gを入れ、窒素を導入しながら70℃で加熱環流して、8時間重合を行った。重合後、n-ヘキサン1000mlへ溶液を注ぎ、ポリマーを析出させ乾燥して5-メチレンビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-無水マレイン酸共重合体(1a)を37.5gを得た(収率92%)。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から下記の構造が主であることがわかった。

【0053】

【化13】



【0054】式中、nは整数を表す。

【0055】またゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりテトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が5,800、数平均分子量が2,500であった。

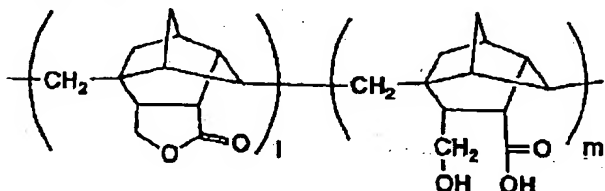
【0056】500ml3つ口フラスコに水素化ホウ素ナトリウム1.9gとテトラヒドロフラン30gを入れ、窒素下でアイスバスで0℃に冷却して攪拌しながら、上記のように合成した5-メチレンビスクロ[2.2.1]ヘ

2. 1]ヘプト-2-エン-無水マレイン酸共重合体10gをテトラヒドロフラン100gに溶解したものを約1時間かけて滴下した。滴下後、数時間撹拌した後、一晚放置した。

【0057】溶液を約300mlの水に注ぎ撹拌した後、それに約1N塩酸水溶液を徐々に加えて、弱酸性にした。この溶液に酢酸エチル約150mlを加えて抽出を2回行い、得られた有機層を100mlの水で2回洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥後、溶媒を減圧留去して減らして、*n*-ヘキサン500mlへ注ぎ、沈殿したポリマーを乾燥して白色粉末状のポリマー7.8gを得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から(1a)の無水物の部分が還元されてラクトン化した構造及びそれがさらに開環したγ-ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも有するポリマー(1b)であることがわかった。

【0058】

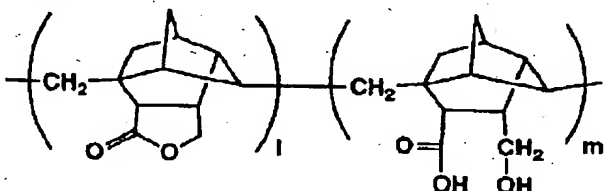
【化14】



【0059】または

【0060】

【化15】



【0061】式中、*l* 及び *m* は整数を表す。

【0062】得られたポリマー(1b)100重量部をシクロヘキサノン600重量部に溶解し、孔径0.2μmのフィルターで濾過した。それを回転塗布し、100℃で2分間ベークしてポリマー膜を得た。シリコン基板上に塗布した膜(膜厚570nm)をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(濃度0.113重量%)に浸したところ、干渉色に変化しながら7.2秒で溶解、残膜が0になった。また溶解速度モニターを用いて溶解を調べたところ、膨潤せずに溶解していることがわかった。図1に溶解速度モニターを用いて得られた生データである現像時間とモニター光の強度の関係を示す。また図2にそれを解析して得られた溶解時間と膜厚の関係を示す。

【0063】フッ化リチウム基板上に塗布した膜の吸収スペクトルを、真空紫外分光装置(ARC社製)で測定したところ、193nmの吸光度が、膜厚1.0μmで

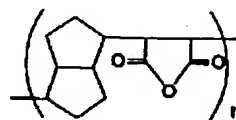
0.80であり、吸収が小さいことがわかった。

【0064】〈合成例2〉γ-ヒドロキシカルボン酸構造を有するポリマー(2b)の合成

合成例1で用いた5-メチレンビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン21.2gの代わりに、シクロオクター1、5-ジエン21.6gを用いて同様にラジカル重合を行い、シクロオクター1、5-ジエン-無水マレイン酸共重合体(2a)を38gを得た(収率93%)。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から下記の構造が主であることがわかった。

【0065】

【化16】



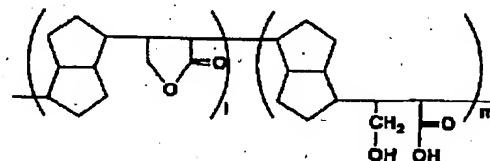
【0066】式中 *n* は整数を表す。

【0067】このポリマーのポリスチレン換算の分子量は、重量平均分子量が1,400、数平均分子量が1,000であった。

【0068】合成例1と同様にして、水素化ホウ素ナトリウムにより無水の部分を還元、加水分解したところ、得られたポリマーの構造は、種々の分析法から(2a)の無水物の部分が還元されてラクトン化した構造及びそれがさらに開環したγ-ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも有するポリマー(2b)であることがわかった。

【0069】

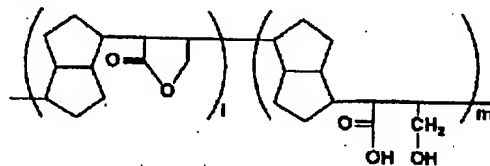
【化17】



【0070】または

【0071】

【化18】



【0072】式中 *l* 及び *m* は整数を表す。

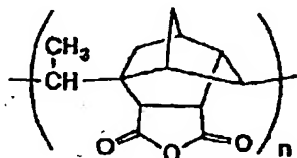
【0073】〈合成例3〉γ-ヒドロキシカルボン酸構造を有するポリマー(3b)の合成

合成例1で用いた5-メチレンビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン21.2gの代わりに、5-エチレンビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン24gを用いて同

様にラジカル重合を行い、5-エチレンビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-無水マレイン酸共重合体 (3a) を37gを得た(収率86%)。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から下記の構造が主であることがわかった。

【0074】

【化19】



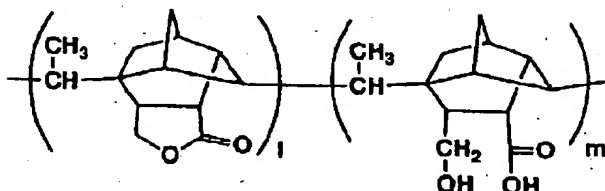
【0075】式中nは整数を表す。

【0076】このポリマーのポリスチレン換算の分子量は、重量平均分子量が3,300、数平均分子量が2,000であった。

【0077】合成例1と同様にして、水素化ホウ素ナトリウムにより無水の部分を還元、加水分解したところ、得られたポリマーの構造は、種々の分析法から (3a) の無水物の部分が還元されてラクトン化した構造及びそれがさらに開環したγ-ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも有するポリマー (3b) であることがわかった。

【0078】

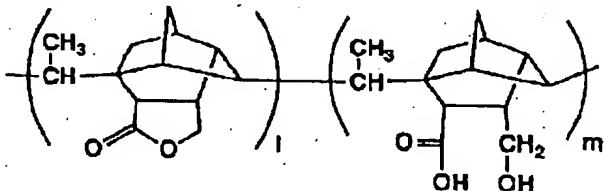
【化20】



【0079】または

【0080】

【化21】



【0088】または

【0089】

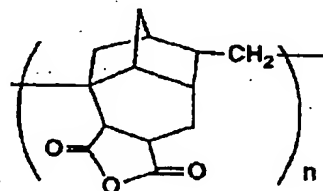
【0081】式中l及びmは整数を表す。

【0082】〈合成例4〉γ-ヒドロキシカルボン酸構造を有するポリマー (4b) の合成

合成例1で用いた5-メチレンビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン21.2gの代わりに、5-ビニルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン24gを用いて同様にラジカル重合を行い、5-ビニルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-無水マレイン酸共重合体 (4a) を26gを得た(収率59%)。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から下記の構造が主であることがわかった。

【0083】

【化22】



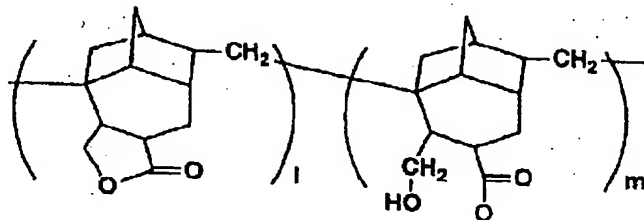
【0084】式中nは整数を表す。

【0085】このポリマーのポリスチレン換算の分子量は、重量平均分子量が2,900、数平均分子量が1,700であった。

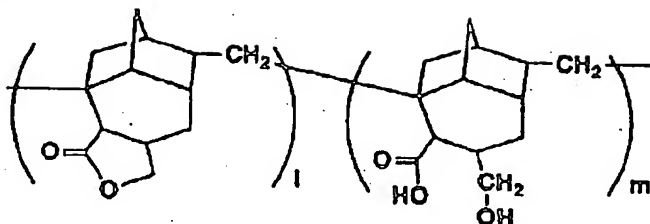
【0086】合成例1と同様にして、水素化ホウ素ナトリウムにより無水の部分を還元、加水分解したところ、得られたポリマーの構造は、種々の分析法から (4a) の無水物の部分が還元されてラクトン化した構造及びそれがさらに開環したγ-ヒドロキシカルボン酸構造を少なくとも有するポリマー (4b) であることがわかった。

【0087】

【化23】



【化24】



【0090】式中 l 及び m は整数を表す。

【0091】〈合成例5〉

(5-1) リトコール酸ダイマー (5a) の合成

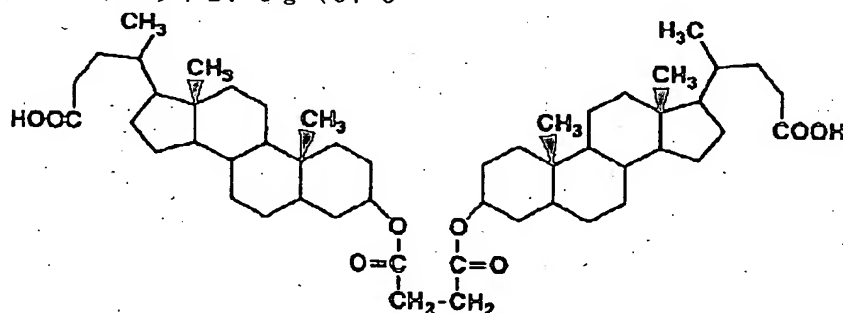
窒素気流下300ml 3つフラスコにリトコール酸11.3g (0.030mol)、ピリジン2.4g

(0.030mol) 及びテトラヒドロフラン100mlを入れ、0℃に冷却しながら、テトラヒドロフラン30mlに溶解したスクシニルクロリド2.3g (0.0

15mol) を滴下した。滴下後室温で2時間攪拌し、それをさらに2時間還流した。還流後、析出した黒色の塩をろ別し、溶液を1%塩酸水溶液1000mlに滴下した。析出した灰色の沈殿を吸引ろ過、水洗後、乾燥して12.6gのリトコール酸ダイマー (5a) を得た。

【0092】

【化25】



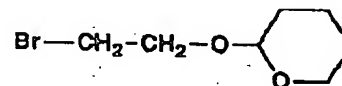
【0093】なおここでは、カルボン酸を有する脂環式化合物としてリトコール酸を用いたが、それ以外にデオキシコール酸、コール酸、ウルソデオキシコール酸などを用いることができる。ただし、これらは分子内に複数個のアルコール性水酸基を有するので、ジカルボン酸クロライドとの反応では、ダイマーではなくてオリゴマーを生ずる。また、ジカルボン酸クロライドも、スクシニルクロライドだけでなく、マロン酸クロリド、1,3-アダムantanジカルボン酸クロライドなど任意のものを用いることができる。

【0094】(5-2) 1-(テトラヒドロピラニルオキシ)-2-ブロモエタン (5b) 及び1-(テトラヒドロピラニルオキシ)-3-ブロモプロパン (5c) の合成

2-ブロモエタノール12.5g (0.10mol)、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン12.6g (0.15mol) を酢酸エチル200mlに溶解し、そこへ、ピリジニウム-p-トルエンスルホネート1.0gを加えて、室温で4時間攪拌した。赤外吸収スペクトルで、アルコール性水酸基が消失していることを確認してから、溶液にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38%水溶液80mlを加えて、2回洗浄し、さらに水80mlで2回洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧蒸留して1-(テトラヒドロピラニルオキシ)-2-ブロモエタン (5b) 15.7gを得た。

【0095】

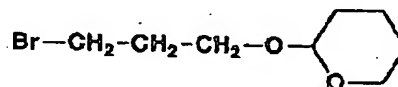
【化26】



【0096】また同様にして1-(テトラヒドロピラニルオキシ)-3-ブロモプロパン (5c) を合成した。

【0097】

【化27】

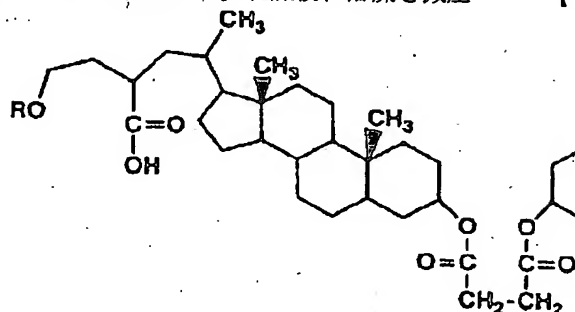


【0098】(5-3) γ-ヒドロキシカルボン酸構造を有する化合物 (5d) 及びδ-ヒドロキシカルボン酸構造を有する化合物 (5e) の合成

乾燥窒素気流下、リチウムジイソプロピルアミド2.0M溶液 (市販品) 30ml (0.060mol) に乾燥テトラヒドロフラン100mlを加え、そこへ合成したリトコール酸ダイマー (5a) 11.7g (0.014mol) の乾燥テトラヒドロフラン溶液を反応温度が0℃を超えないように滴下し、0℃で攪拌した。この溶液にヘキサメチルリン酸トリアミド5.4g (0.030mol) を加えて0℃で攪拌した後、合成した1-(テトラヒドロピラニルオキシ)-2-ブロモエタン (5b) 15.7gを0℃で速やかに加えた。温度が上昇す

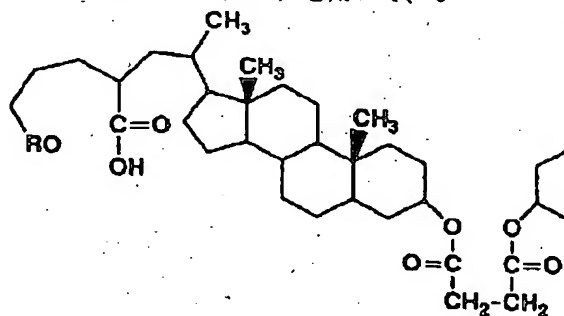
17

るが、そのまま撹拌しながら、室温で2時間放置した。氷冷した5%塩酸水溶液200から300mlを加えて弱酸性を確認した後、ジエチルエーテル150mlで2回抽出した。その後、有機層を3%塩酸水溶液100mlで洗浄し、さらに100ml水で洗浄を2回行い、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥後、溶媒を減圧



【0100】式中Rは、水素またはテトラヒドロピラニル基を表す。

【0101】また同様にして、上記で用いた1- (テトラヒドロピラニルオキシ) -2-プロモエタン (5b) の代わりに、それと等モルの1- (テトラヒドロピラニルオキシ) -3-プロモプロパン (5c) を用いて、δ



【0103】式中Rは、水素またはテトラヒドロピラニル基を表す。

【0104】〈実施例1〉合成例1で合成したγ-ヒドロキシカルボン酸構造を有するポリマー (1b) 100重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムトリフレート2重量部をシクロヘキサノン600重量部に溶解し、孔径0.20μmのテフロンフィルターを用いてろ過しレジスト溶液とした。

【0105】ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後100℃で2分間加熱処理して、膜厚0.54μmのレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計で測定したところ、193nmの透過率は25%であった。

【0106】窒素で装置内部を置換した露光実験装置に、上記のレジストを塗布した基板を入れ、その上に石英板上に形成したレベソソ型位相シフトマスクを密着させた。そのマスクを通じてArFエキシマレーザ光を照射し、その後100℃で2分間露光後ベークを行っ

18

留去して濃縮し、ヘキサンで再沈殿してγ-ヒドロキシカルボン酸構造を有する化合物 (5d) を12.1gを得た。種々の分析から生成物は、テトラヒドロピラニル基が一部の残った以下の構造であることがわかった。

【0099】

【化28】

γ-ヒドロキシカルボン酸構造を有する化合物 (5e) を得た。種々の分析から生成物は、テトラヒドロピラニル基が一部の残った以下の構造であることがわかった。

【0102】

【化29】

た。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (0.113重量%) にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は30秒で溶解した。そこで現像は、その4倍の時間の120秒間行い、続いて60秒間純水でリンスした。その結果、露光量20mJ/cm²で、ネガ型の0.20μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0107】この際、得られたパタンのついた基板を、テトラヒドロフランに浸漬したところ、パタンは瞬時に溶解し、架橋が起きていないことがわかった。

【0108】またこのレジスト膜をKrFエキシマレーザステッパー (NA=0.45) を用いて、レベソソ型の位相シフトマスクを介して露光をおこなった。その後、上記のプロセス条件の露光後ベーク、及び現像を行ったところ、露光量30mJ/cm²で、ネガ型の0.18μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0109】さらにアルミ基板上に塗布した上記レジスト膜 (膜厚540nm) について、ECR方式のドライ

エッチング装置で、下記の条件でエッチングを行った。

【0110】

C12流量 90 sccm

BC13流量 60 sccm

ガス圧 1.3 Pa

RFバイアスパワー 140W、

その結果、このレジストのエッチレートは1230nm/分であった。同条件下で比較したポリ(メタクリル酸メチル)のエッチレート1580nm/分より小さかった。

【0111】NaCl板上に塗布した上記レジストに、同様にArFエキシマ光を20mJ/cm²照射し、露光前および露光後ベーク後の赤外吸収スペクトルをパーキンエルマー社製FT-1720Xにより測定した。その結果、露光後ベーク後にカルボン酸及び水酸基に起因する3300cm⁻¹のピークが大きく減少していることがわかった。またカルボン酸の1705cm⁻¹のピークが減少して、ラクトンに起因する1770cm⁻¹のピークが増加していることがわかった。これらの吸収の強度から、露光前にあったカルボン酸のうちの約72%が、露光後にラクトン化していることがわかった。

【0112】レジスト膜は初めγ-ヒドロキシカルボン酸構造を有するポリマー(1b)の構造であり、そのカルボン酸によりアルカリ可溶であった。ArFエキシマレーザ露光により、酸発生剤トリフェニルスルホニウムトリフレートからトリフルオロメタンスルホン酸が発生した。露光後ベーク中にその酸を触媒として、ポリマー中のγ-ヒドロキシカルボン酸の構造が分子内脱水してエステル化して、γ-ラクトンの構造を生じた。その結果、露光部がアルカリ現像液に不溶となり、ネガ型のボタンが形成された。この際のネガ化の機構は架橋反応ではなく、ラクトン化によるカルボン酸の量の大幅な減少であるために膨潤が避けられ微細ボタンが形成できた。

【0113】〈実施例2〉実施例1で用いたγ-ヒドロキシカルボン酸構造を有するポリマー(1b)の代わりに、合成例2で合成したポリマー(2b)を100重量部、合成例5で合成したγ-ヒドロキシカルボン酸構造を有する化合物(5d)30重量部、酸発生剤トリフルオロメタンスルホン酸オキシナフチルイミド2重量部をシクロヘキサノン600重量部に溶解し、孔径0.20μmのテフロンフィルターを用いてろ過しレジスト溶液とした。

【0114】実施例1と同様にヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後90℃で2分間加熱処理して、膜厚0.52μmのレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計で測定したところ、193nmの透過率は60%であった。

【0115】実施例1と同様に位相シフトマスクを通じてArFエキシマレーザ光を照射し、その後90℃で2

分間露光後ベークを行った。23℃のテトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.40重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は15秒で溶解した。そこで現像は、その4倍の時間の60秒間行い、続けて60秒間純水でリンスした。その結果、露光量27mJ/cm²で、ネガ型の0.22μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0116】さらにアルミ基板上に塗布した上記レジスト膜(膜厚520nm)について、ECR方式のドライエッチング装置で、実施例1の条件でエッチングを行った。

【0117】その結果、このレジストのエッチレートは1090nm/分であった。同条件下で比較したポリヒドロキシスチレンのエッチレート1080nm/分と同程度であった。

【0118】〈実施例3〉実施例1で用いたγ-ヒドロキシカルボン酸構造を有するポリマー(1b)を100重量部、合成例5で合成したδ-ヒドロキシカルボン酸構造を有する化合物(5e)30重量部、酸発生剤ジメチルフェニルスルホニウムトリフレート3重量部をシクロヘキサノン600重量部に溶解し、孔径0.20μmのテフロンフィルターを用いてろ過しレジスト溶液とした。

【0119】実施例1と同様にヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後90℃で2分間加熱処理して、膜厚0.54μmのレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計で測定したところ、193nmの透過率は65%であった。

【0120】実施例1と同様に位相シフトマスクを通じてArFエキシマレーザ光を照射し、その後90℃で2分間露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.113重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は12秒で溶解した。そこで現像は、その4倍の時間の48秒間行い、続けて60秒間純水でリンスした。その結果、露光量35mJ/cm²で、ネガ型の0.22μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0121】さらにアルミ基板上に塗布した上記レジスト膜(膜厚540nm)について、ECR方式のドライエッチング装置で、実施例1の条件でエッチングを行った。

【0122】その結果、このレジストのエッチレートは1075nm/分であった。同条件下で比較したポリヒドロキシスチレンのエッチレート1080nm/分と同程度であった。

【0123】〈実施例4〉実施例1で用いたγ-ヒドロキシカルボン酸構造を有するポリマー(1b)の代わりに

に、合成例3で合成したγ-ヒドロキシカルボン酸構造を有するポリマー(3b)を100重量部、酸発生剤ジフェニルヨードニウムトリフレート3重量部をシクロヘキサノン600重量部に溶解し、孔径0.20μmのテフロンフィルターを用いてろ過しレジスト溶液とした。

【0124】実施例1と同様にヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後90℃で2分間加熱処理して、膜厚0.55μmのレジスト膜を形成した。

【0125】これを加速電圧50kVの電子線描画装置を用いて、ラインアンドスペースパタンの露光を行った。露光後ベークを90℃で2分間行った後、23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.113重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は20秒で溶解した。そこで現像は、その4倍の時間の80秒間行い、続けて60秒間純水でリンスした。その結果、露光量15μC/cm²で、ネガ型の0.20μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0126】(実施例5)実施例1で用いたγ-ヒドロキシカルボン酸構造を有するポリマー(1b)の代わりに、合成例4で合成したγ-ヒドロキシカルボン酸構造を有するポリマー(4b)を100重量部、酸発生剤カンファースルホニルオキシナフチルイミド5重量部をシクロヘキサノン600重量部に溶解し、孔径0.20μmのテフロンフィルターを用いてろ過しレジスト溶液とした。

【0127】実施例1と同様にヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後90℃で2分間加熱処理して、膜厚0.52μmのレジスト膜を形成した。

【0128】このレジスト膜をKrFエキシマレーザステッパ(NA=0.45)を用いて、レベソソ型有位相シフトマスクを介して露光をおこなった。露光後ベークを90℃で2分間行った後、23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.113重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は25秒で溶解した。そこで現像は、その4倍の時間の100秒間行い、続けて60秒間純水でリンスした。その結果、露光量20mJ/cm²で、ネガ型の0.18μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0129】(実施例7)図3に公知のMOS(金属-酸化物-半導体)型トランジスタの断面図を示す。同トランジスタは、ゲート電極38に印加する電圧により、ソース電極36及びドレイン電極37間に流れるドレイン電流を制御する構造となっている。

【0130】ここでこのような構造を作る工程は、十数工程からなるが、それらを大きく分けるとフィールド酸化膜形成までの工程と、ゲート形成までの工程と、最終

工程の3つにグループわけする事ができる。ここではじめのフィールド酸化膜形成までの工程(図4)には、窒化シリコン膜上でレジストパタンを形成する工程が含まれる。このフィールド酸化膜形成を以下の実施例の様にして行った。

【0131】公知の方法により、図4(a)の様にp型シリコンウエハ41上に50nmの酸化膜42を形成し、その上にプラズマCVDにより、200nmの窒化シリコン膜を形成し基板とする。この基板に、実施例1に示した材料、方法により0.50μmラインのレジストパタン44の形成を行う(図4(b))。このレジストパタンをマスクとして、公知の方法で窒化シリコン膜をエッチングした後(図4(c))、このレジストを再びマスクにして、チャンネルストoppのためのホウ素のイオン打ち込みを行う。レジストを剥離後(図4(d))、窒化シリコン膜をマスクとする選択酸化により、素子分離領域に1.2μmのフィールド酸化膜を形成する(図4(e))。

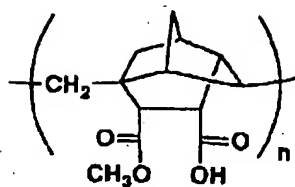
【0132】このあと公知の方法に従い、ゲート形成の工程と、最終工程を行った。窒化シリコン膜をエッチング後、ゲートを酸化し、多結晶シリコンの成長を行う(図4(f))。この基板に、実施例1に示したパタン形成方法を用いて、0.20μmラインのレジストパタンの形成を行う(図4(g))。このレジストパタンをマスクとして、公知の方法で多結晶シリコンのエッチングを行い、ゲートを形成する(図4(h))。ソース、ドレインの薄い酸化膜をエッチングし、ついで多結晶シリコンゲートとソース、ドレインにヒ素を拡散し、多結晶シリコンゲートとソース、ドレイン領域に酸化膜を形成する。ゲート、ソース、ドレインへのアルミニウム配線のためのコンタクトを開口視、アルミニウム上着とパタンニングを行い、さらに保護膜を形成し、ボンディングのためのパッドを開講する。このようにして図3のようなMOS型トランジスタが形成される。

【0133】ここではMOS型トランジスタについて、特にフィールド酸化膜の形成方法を記述したが、本発明はこれに限らないのは言うまでもなく、他の半導体素子の製造方法、工程に適用できる。

【0134】(比較例1)合成例1で合成した5-メチレンビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-無水マレイン酸共重合体10gをメタノール150ml、塩酸4滴とともに約10時間、加熱環流した。はじめポリマーはメタノールに不溶であったが、加熱環流により溶けて均一になった。その後、メタノールを減圧留去した後、テトラヒドロフランに再溶解し、n-ヘキサンに再沈殿して白色粉末状ポリマー(1c)10.6gを得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法からカルボン酸とカルボン酸メチルエステルを含む、下記の構造が主であることがわかった。

【0135】

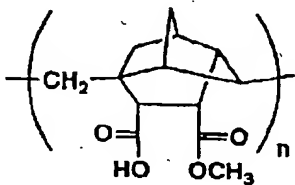
【化30】



【0136】または

【0137】

【化31】



【0138】式中nは整数を表す。

【0139】上記ポリマー(1c) 100重量部、1-ヒドロキシメチルアダマンタン30重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムトリプレート3重量部をシクロヘキサノン600重量部に溶解し、孔径0.20μmのテフロンフィルターを用いてろ過しレジスト溶液とした。

【0140】ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後100℃で2分間加熱処理して、膜厚0.51μmのレジスト膜を形成した。

【0141】実施例1と同様にそのレジスト膜にArFエキシマレーザ光を照射し、その後100℃で2分間露光後ベークを行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.113重量%)で現像した。露光量300mJ/cm²のArFエキシマレーザ光を照射しても、パタンは得られず、膜は露光部、未露光部ともに15秒で溶解した。

【0142】NaCl板上に塗布した上記レジストに、同様にArFエキシマ光を300mJ/cm²照射し、露光前および露光後ベーク後の赤外吸収スペクトルを実施例1と同様に測定した。その結果、露光前と露光後ベーク後のスペクトルの変化は小さく、カルボン酸の約3%程度しかエステル化は起こっていないことがわかった。

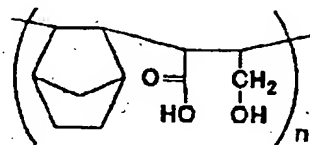
【0143】上記の1-ヒドロシアダマンタンの代わりに、同量の2-アダマンタノールを用いて同条件下で実験したが、やはりネガ化は起こらず、赤外吸収スペクトルによる分析でも約3%程度しかエステル化は起こっていないことがわかった。

【0144】(比較例2) 合成例1で合成したγ-ヒドロキシカルボン酸構造を有するポリマー(1b) 100重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムトリプレート3重量部をシクロヘキサノン600重量部に溶解

し、孔径0.20μmのテフロンフィルターを用いてろ過をし、レジスト溶液Aとした。上記ポリマー(1b)の代わりに、合成例2で合成したポリマー(2b)を用いてレジスト溶液を同様に調製し、レジスト溶液Bとした。さらに合成例1と同様にして、合成例1で用いた5-メチレンビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの代わりに、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを用いてシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-無水マレイン酸共重合体を合成し、それを還元、加水分解して以下の化学式のポリマー(6a)を合成した。

【0145】

【化32】



【0146】上記ポリマー(1b)の代わりに、ポリマー(6a)を用いてレジスト溶液を同様に調製し、レジスト溶液Cとした。

【0147】ここでレジストAで用いたポリマー(1b)は、側鎖にγ-ヒドロキシカルボン酸構造を有する脂環族構造の繰り返しを含む樹脂であり、レジストB及びCで用いたポリマー(2b)、(6a)は、主鎖に直接γ-ヒドロキシカルボン酸構造を含む樹脂である。

【0148】ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液A、B、Cを回転塗布し、塗布後100℃で2分間加熱処理して、膜厚0.50μmのレジストA、B、Cの3種類の膜を形成した。

【0149】窒素で装置内部を置換した露光実験装置に、上記のレジストを塗布した基板を入れ、ArFエキシマレーザ光を露光量を段階的に変えて照射し、その後100℃で2分間露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.113重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は20から30秒で溶解した。そこで現像は、その約4倍の時間の120秒間行い、続いて60秒間純水でリンスした。

【0150】その結果、レジストAは、露光量15mJ/cm²で、ネガ化して残膜厚がほぼ100%になった。これに対して、レジストBは低感度であり、露光後ベークを120℃にした場合に80mJ/cm²で、ネガ化して残膜厚が約90%となった。さらにレジストCでは、露光後ベークが120℃の条件で、露光量200mJ/cm²でもネガ化は起こらず、ポリマー構造による感度の違いが見られた。

【0151】

【発明の効果】水性アルカリ現像液で微細パタンが膨潤することなく現像でき、カルボン酸を有する樹脂のエステル化を用いた解像性能の優れたネガ型のパタン形成方

法を得ることができる。

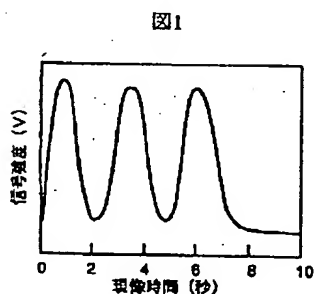
【図面の簡単な説明】

【図 1】合成例 1 のポリマーの塗膜を水性アルカリ現像液につけた時の溶解速度モニターを用いて得られた現像時間とモニター光の強度の関係を示すグラフ。

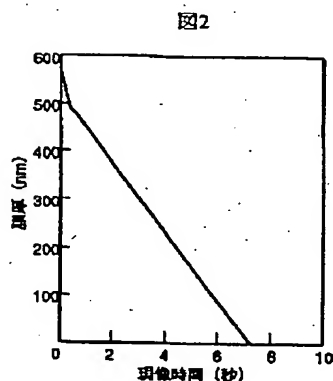
【図 2】合成例 1 のポリマーの塗膜を水性アルカリ現像液につけた時の溶解時間と膜厚の関係を示すグラフ。

【図 3】MOS (金属-酸化物-半導体) 型トランジスタの断面図。

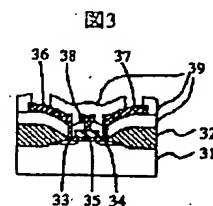
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

